

Люминесцентные и структурные свойства пленок ZnO—Ag

© В.С. Хомченко[¶], В.И. Кушниренко^{¶¶}, В.П. Папуша, А.К. Савин, О.С. Литвин

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 23 июня 2009 г. Принята к печати 18 октября 2009 г.)

Пленки ZnO—Ag получены двухступенчатым методом на стеклянных и сапфировых подложках. Легирование серебром осуществлялось методом сублимации с близкого расстояния при атмосферном давлении. Толщина пленок варьировалась от 0.6 до 7 мкм. Для исследования структурных и излучательных свойств были использованы методы рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии, фотолюминесценции и катодолуминесценции. Изучено влияние условий получения на свойства пленок. Найдено, что легирование серебром модифицирует кристаллическую структуру пленок — способствует ориентированному росту в направлении [0002] монокристаллических блоков размером 500–2000 нм. Улучшение кристаллического качества коррелирует с изменением излучательных характеристик пленок. Обсуждается природа центров свечения.

1. Введение

В последнее время сильно возрос интерес к окиси цинка в связи с возможностью использования этого материала для создания катодолуминофоров, электролюминесцентных экранов, акустоэлектронных усилителей, детекторов газа, различного типа фото- и оптоэлектронных устройств [1]. Высокие значения прозрачности и показателя преломления пленок ZnO в видимой области спектра позволяют использовать их в качестве просветляющих покрытий, в отражающих интерференционных оптических элементах, а также для создания прозрачного проводящего электрода в солнечных элементах. В настоящее время повысилось внимание к пленкам ZnO в связи с их возможным применением в фотоэлектронных устройствах, таких как светодиоды с ультрафиолетовым излучением, голубые люминесцентные излучатели и ультрафиолетовые лазеры [2]. Потребность в дешевых и высококачественных оптоэлектронных устройствах приводит к необходимости разработки новых методов изготовления пленок ZnO. В данной работе предлагается простой и рентабельный метод получения пленок ZnO—Ag, а также представлены результаты исследований по влиянию легирования серебром на структурные и оптические свойства пленок окиси цинка.

2. Методика и образцы

Свойства окиси цинка сильно зависят от условий приготовления и примесного состава [2]. В качестве легирующей примеси мы использовали серебро, поскольку известно, в частности, что Ag влияет на кинетику роста пленок [3]. Как правило, легирование пленок осуществляют в процессе роста путем нанесения их из мишени соответствующего состава или соиспарением из двух различных источников методом электронно-лучевого или магнетронного испарения [4]. Мы проводили легирование одновременно с формированием

пленки ZnO из исходной пленки ZnS. Первоначально методом электронно-лучевого испарения на стеклянных и сапфировых подложках размером $3 \times 3 \times 0.2$ см были изготовлены пленки сернистого цинка. Затем эти пленки окислялись и легировались серебром новым методом без использования вакуумной установки в температурном интервале 500–600°C. Данный метод включает окисление пленки ZnS и одновременную сублимацию серебра с близкого расстояния на ее поверхности в воздушной среде при атмосферном давлении [5,6]. Для получения равномерного распределения примеси (серебра) по объему пленок и улучшения их кристаллической структуры проводился дополнительный отжиг в температурном интервале 600–700°C в течение времени $t_{\text{ann}} = 1–5$ ч на воздухе. Толщина полученных пленок ZnO и ZnO—Ag варьировалась в пределах 0.6–7 мкм.

Кристаллическую структуру и морфологию поверхности пленок ZnO—Ag исследовали методами дифракции рентгеновских лучей и атомно-силовой микроскопии соответственно, люминесцентные свойства — методами фотолюминесценции (ФЛ) и катодолуминесценции (КЛ) при комнатной и азотной температурах. В качестве регистрирующего приемника ФЛ и КЛ использовался фотомножитель ФЭУ-100.

Рентгеноструктурный анализ проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Морфологические исследования поверхности пленок проводили на атомно-силовом микроскопе Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments, США) в режиме периодического контакта. Измерения проводились с использованием серийных кремниевых зондов NSG-11 с номинальным радиусом закругления острия до 10 нм (NT-MDT, Россия).

Пленки ZnO—Ag были исследованы методом стационарной ФЛ на спектральной установке СДЛ-2. Спектры ФЛ измерялись при возбуждении излучением импульсного лазера ИЛГИ-503 с длиной волны 337.1 нм, длительностью импульсов ~ 7 нс, частотой повторения 100 Гц.

[¶] E-mail: vsk@isp.kiev.ua

^{¶¶} E-mail: vl_kush@ukr.net

Катодолуминесцентные характеристики пленок исследовали с использованием разборной электронно-лучевой трубки. Возбуждение в пленках ZnO–Ag на сапфировых подложках осуществлялось электронным пучком с энергией электронов 50 кэВ, ток пучка меняли от 0 до 400 мкА. На поверхности пленки формировали стандартный телевизионный растр (частоты 15.625 кГц и 50 Гц для строчной и кадровой разверток соответственно). Сканируемая площадь составляла $2.8 \times 2.1 \text{ см}^2$. Для энергии электронов 50 кэВ эффективная глубина ионизации вещества пленки составляла 2.85 мкм. При толщине пленок 7 мкм создавались благоприятные условия для эффективной передачи энергии от возбуждающего электронного пучка люминофору (пленке), а также для возбуждения объема пленки, равноудаленного от поверхностей пленки и подложки.

Спектры КЛ регистрировались только в видимой области спектра в связи с конструкционными характеристиками измерительной установки (излучение подавалось на регистрацию при помощи световода для видимой области спектра, что исключало возможность исследования спектрального состава в ультрафиолетовой области).

3. Результаты исследований

Рентгеноструктурные исследования показали, что исходные пленки сернистого цинка имели поликристаллическую структуру. При этом наблюдали только один интенсивный пик, положение которого совпадало с положением дифракционной линии (111) для структуры типа сфалерит. В процессе окисления–легирования пленок ZnS происходило преобразование кубической структуры ZnS в гексагональную структуру ZnO с соответствующим изменением параметров решетки. Пленки ZnO–Ag имели структуру вюрцита с предпочтительной ориентацией в направлении [0002]. Из результатов рентгеноструктурного анализа также следует, что пленки, легированные серебром, имеют степень кристалличности более высокую, чем нелегированные пленки ZnO. Рентгеновские дифрактограммы существенно различаются для разных уровней легирования пленок. Уровень легирования определяется температурой рабочего процесса изготовления пленок. Наименьшее количество серебра удавалось ввести при температуре $T_{\text{дор}} = 500^\circ\text{C}$. Средний и высокий уровни легирования задавались температурой $T_{\text{дор}} > 550^\circ\text{C}$. При этом рентгенодифракционные исследования показали, что после окончания процесса окисления–легирования на поверхности пленок наблюдается наличие фаз металлического серебра и окиси серебра. Эти фазы исчезают после дополнительного прогрева при температуре $T_{\text{анн}} = 600^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{анн}} = 3 \text{ ч}$ для среднего уровня легирования. При высоком уровне легирования фаза окиси серебра наблюдается и после отжига. Количественных оценок концентрации серебра в

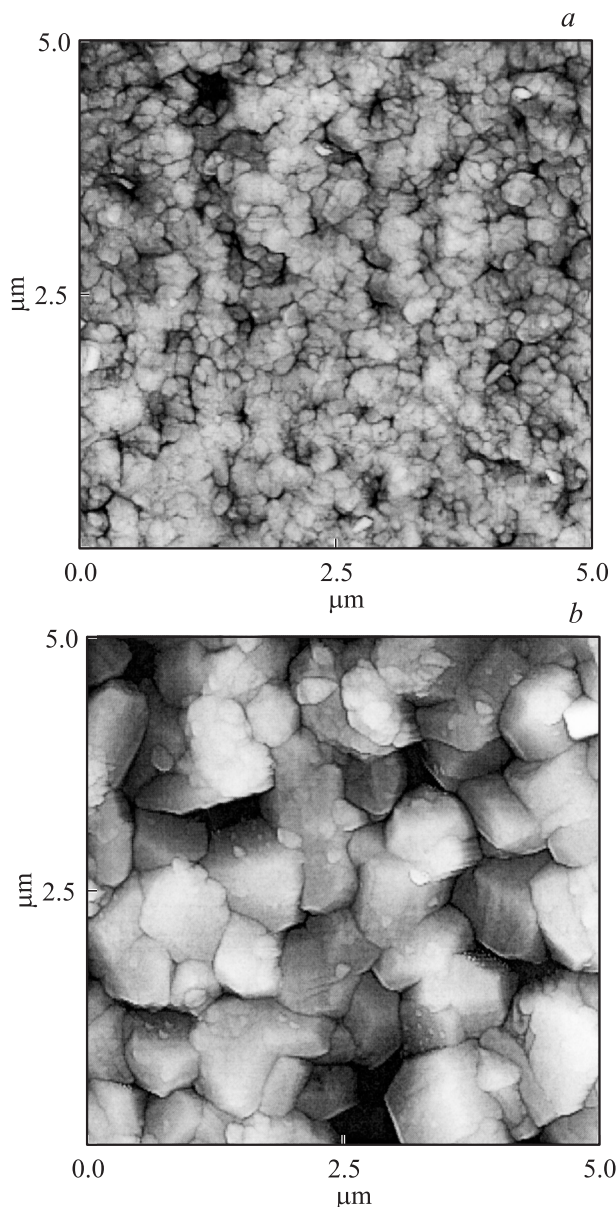


Рис. 1. Модифицированные АСМ-изображения с усилением контраста поверхности пленки ZnO–Ag на различных стадиях приготовления: *a* — после легирования пленки серебром при $T_{\text{дор}} = 570^\circ\text{C}$ в течение 1 ч; *b* — после отжига при температуре $T_{\text{анн}} = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

пленках мы не делали. Качественные оценки могут быть сделаны исходя из следующих соображений. В работе [7] легирование производилось одновременно с нанесением пленки ZnO путем электронно-лучевого испарения мишени известного состава. Появление фазы окиси серебра наблюдалось при концентрации серебра $> 3 \text{ ат}\%$. Это позволяет нам приблизительно оценить концентрацию серебра при среднем уровне легирования как 3 ат%.

Морфологические исследования поверхности, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), показали, что пленки имеют зернистую структуру. Размер зерен возрастал с увеличением уровня легирования,

а также после проведения отжига. На рис. 1 представлено влияние отжига на структуру поверхности пленки при среднем уровне легирования. На рис. 1, *a* приведено АСМ-изображение поверхности пленки после окончания первой стадии процесса окисления–легирования ($T_{\text{dop}} = 570^\circ\text{C}$), а на рис. 1, *b* — после второй стадии (отжиг). Отжиг проводили в течение $t_{\text{ann}} = 3$ ч при температуре $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$. Структура поверхности пленки ZnO–Ag кардинально различна для этих двух вариантов обработки. После первой стадии изготовления поверхность пленки состоит из зерен с четкими границами и диаметрами 80–200 нм. Зерна формируют „квазипористую“ структуру на микроуровне поверхности, глубина пор между конгломератами зерен достигает 100 нм. Среднеквадратичное отклонение высот на фрагменте поверхности площадью 10×10 мкм² составляет 20 нм.

Поверхность пленки после завершения второй стадии содержит четко ограниченные гексагональные блоки с видимыми размерами от 500 до 2000 нм. Среднеквадратичное отклонение высот фрагмента поверхности в этом случае так же для площади 10×10 мкм² составляет 124 нм. В то же время шероховатость поверхности гексагональных блоков на площади 1×1 мкм² составляет 5–7 нм. Такую шероховатость имеют монокристаллические пленки ZnO, полученные методом атомной эпитаксии [8]. Можно заключить, что эффективность легирования существенно усилена дополнительным отжигом. Пленка на обеих стадиях процесса — поликристаллическая. Однако отжиг обусловил ориентированный рост и формирование монокристаллических блоков значительных размеров.

Спектры излучения пленок существенно различаются на различных стадиях получения пленок. Исходные пленки ZnS — прозрачны и не люминесцируют. Излучение появляется после легирования и дополнительного отжига пленок. Легирование пленок серебром приводит к появлению зеленой люминесценции, а их дополнительный отжиг — к значительному росту ее интенсивности. Даже при высоких уровнях легирования спектр излучения до отжига состоит из одной полосы с максимумом вблизи 500 нм (2.48 эВ). После отжига спектр излучения изменяется, особенно при высоком уровне легирования. Возникает интенсивное излучение в ультрафиолетовой области спектра наряду с зеленым излучением в видимой области при комнатной температуре. Спектры излучения пленок ZnO–Ag при высоком (> 3 ат%) и низком (< 3 ат%) уровнях легирования представлены на рис. 2, 3 и рис. 4, 5 соответственно.

Спектры фотолюминесценции пленок ZnO–Ag (высокий уровень легирования) состоят из двух полос излучения (рис. 2 и 3) с максимумами при 380 нм (3.26 эВ) и 500 нм (2.48 эВ). При температуре отжига $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{ann}} = 1$ ч вклад ультрафиолетовой полосы довольно значительный и составляет ~ 0.65 от основной полосы при 500 нм (2.48 эВ) (рис. 2). Понижение температуры отжига до 600°C при увеличении длительности отжига до 3 ч позволяет заметно

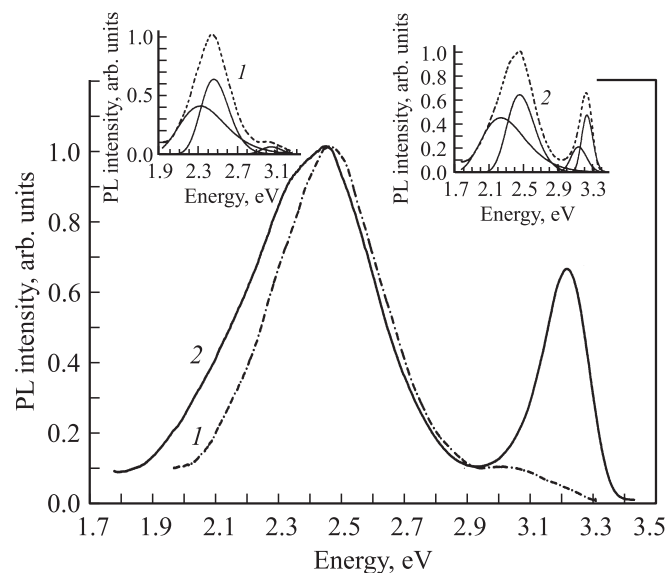


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) пленки ZnO–Ag при 300 К в зависимости от условий приготовления: 1 — после легирования и окисления при температуре $T_{\text{dop}} = 570^\circ\text{C}$; 2 — после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Концентрация Ag > 3 ат%. На вставках показано разложение спектров 1 и 2 на гауссовы составляющие.

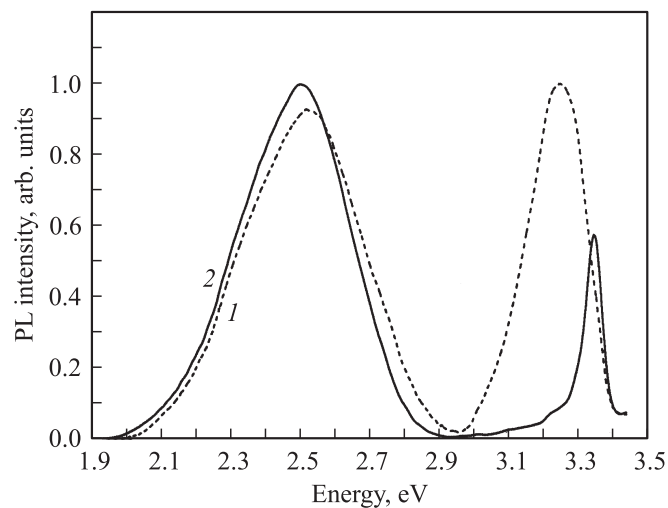


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL) пленки ZnO–Ag при 300 (1) и 77 К (2). Легирование при $T_{\text{dop}} = 570^\circ$, отжиг при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Концентрация Ag > 3 ат%.

усилить ультрафиолетовую полосу излучения. На рис. 3 представлены спектры излучения пленки ZnO–Ag с концентрацией серебра > 3 ат% после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{ann}} = 3$ ч, измеренные при комнатной и азотной температурах. При комнатной температуре спектр излучения состоит из двух полос одинаковой интенсивности — ультрафиолетовой и видимой. Понижение температуры образца до 77 К приводит к повышению интегральной интенсивности излучения и перераспределению интенсивностей максимумов. При

Таблица 1. Спектральный состав излучения при комнатной температуре пленок ZnO–Ag, полученный разложением на гауссовы составляющие (1–5), в зависимости от условий приготовления

№ образца	Условия приготовления образцов	Энергия максимума, эВ (Интенсивность, отн. ед.)				
		1	2	3	4	5
1	Этап 1. Легирование. Время выдержки образца до измерения 1 сутки		3.1 (0.1)	2.47 (1)	2.34 (0.7)	
1	Этап 2. Отжиг при $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$, 1 ч. Время выдержки образца до измерения 1 сутки	3.23 (0.65)	3.1 (0.3)	2.47 (1)	—	2.23 (0.7)
1	Этап 3. После отжига 1 год выдержки	3.23 (0.63)	3.1 (0.3)	2.47 (1)		
2	Легирование. Отжиг при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$, 3 ч. Время выдержки образца до измерения 1 сутки	3.23 (1)		2.5 (1)		

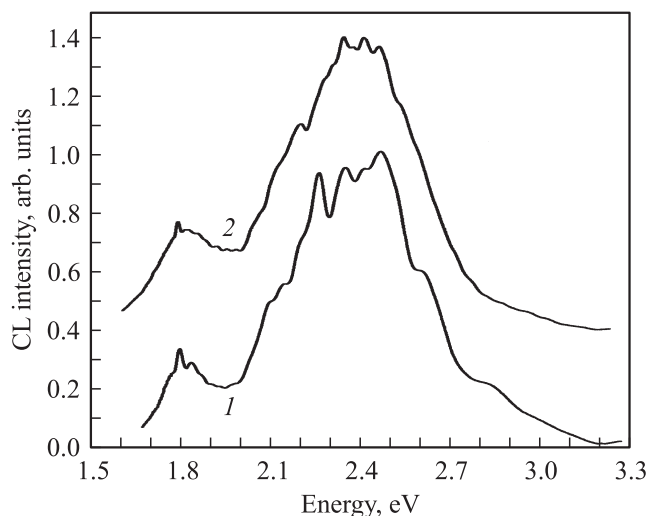


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции (CL) пленки ZnO–Ag при 300 К (энергия электронов 50 кэВ) в зависимости от тока электронного пучка, мкА: 1 — 20, 2 — 120. Концентрация Ag < 3 ат%. $T_{\text{dop}} = 500^\circ\text{C}$; $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$, $t_{\text{ann}} = 3$ ч.

температуре 77 К превалирует видимое излучение. При этом положение и форма полосы видимого излучения не изменяются, тогда как ультрафиолетовая полоса смещается в высокоэнергетическую сторону и заметно сужается.

Спектры излучения при возбуждении пленок ZnO–Ag (низкий уровень легирования) электронным пучком с энергией электронов 50 кэВ в зависимости от тока пучка представлены на рис. 4 (легирование пленки ZnO было выполнено при температуре $T_{\text{dop}} = 500^\circ\text{C}$, отжиг проведен при температуре $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{ann}} = 3$ ч). Изменение тока пучка от 20 до 120 мкА не влияет на положение максимума излучения и ширину полосы излучения. В то же время форма полосы

изменяется. Тонкая структура полосы излучения более четко выражена при меньшем значении тока 20 мкА. При понижении температуры до 77 К ширина полосы на половине высоты максимума уменьшается, а положение максимума остается неизменным, так же как и в случае фотовозбуждения. Вместе с тем положение и форма полосы излучения пленок ZnO–Ag зависят от способа возбуждения люминесценции — электронным пучком или ультрафиолетовым излучением. На рис. 5 представ-

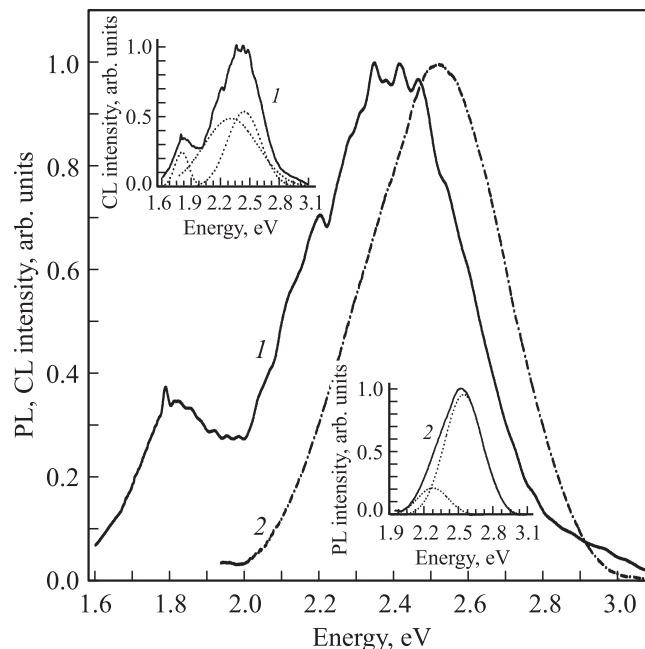


Рис. 5. Спектры катодолуминесценции (CL, 1) (энергия электронов 50 кэВ, ток электронного пучка 120 мкА) и фотолуминесценции (PL, 2) пленки ZnO–Ag при 300 К. Концентрация Ag < 3 ат%. $T_{\text{dop}} = 500^\circ\text{C}$; $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$, $t_{\text{ann}} = 3$ ч. На вставках показано разложение спектров 1 и 2 на гауссовы составляющие.

лены спектры КЛ и ФЛ пленок толщиной 7 мкм на сапфировой подложке, т.е. для двух способов возбуждения люминесценции. Из приведенных на рисунке спектров видно, что максимумы полос различаются. Максимум полосы при возбуждении электронным пучком сдвинут от отношению к максимуму полосы при возбуждении фотонами на 0.1 эВ в низкоэнергетическую область спектра. Это связано, очевидно, с различными условиями для формирования центров свечения в объеме и на поверхности пленок.

4. Обсуждение результатов

Из приведенных нами данных следует, что спектральный состав излучения определяется количеством введенного серебра, температурами легирования и отжига, а также длительностью термообработки.

Для получения более детальных сведений об изменениях в пленке в ходе активирующих обработок мы разложили спектры излучения на гауссовы составляющие. Результаты представлены в табл. 1. После легирования серебром в спектре излучения пленки имеются полосы с максимумами при 3.1, 2.47, 2.34 эВ и относительными интенсивностями 0.1, 1.0 и 0.7 соответственно. Спектр излучения после отжига при температуре $T_{\text{ann}} = 700^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{ann}} = 1$ ч содержит 4 компоненты с максимумами при 3.23, 3.1, 2.47 и 2.23 эВ. Соответствующие им интенсивности полос распределяются следующим образом: 0.65, 0.3, 1.0 и 0.7. В то же время после отжига при $T_{\text{ann}} = 600^\circ\text{C}$ в течение $t_{\text{ann}} = 3$ ч возрастает интенсивность ультрафиолетовых полос при 3.23 и 3.1 эВ по отношению к видимой полосе при 2.47 эВ, а полосы при 2.23 или 2.34 эВ отсутствуют. Эти полосы не наблюдаются в излучении пленки ZnO–Ag также после выдержки ее в течение 1 года. Мы полагаем, что зеленые полосы с максимумами при 2.23 и 2.34 эВ относятся к центрам свечения, которые обусловлены внедрением серебра в решетку ZnO. Это, по-видимому, комплексные центры, состоящие из атомов (ионов) серебра и дефектов решетки окиси цинка. Такие центры свечения неустойчивы и распадаются при температурной обработке или самопроизвольно при длительном хранении (см. табл. 1).

Как показано в работе [9], при кальцинировании ZnS генерируются вакансии кислорода и цинка в ходе процесса замещения ионов серы в узлах решетки ионами кислорода. Результаты этой работы свидетельствуют о том, что полоса излучения при 2.4 эВ обусловлена излучательными переходами генерированных светом электронов от локализованных дефектных центров (V_{O}^+).

Узкие полосы при 3.23 и 3.1 эВ типичны для монокристаллов ZnO [10]. Пик при 3.23 эВ формируется за счет наложения полосы свободного экситона и его первой фононной реплики, а пик при 3.1 эВ представляет собой вторую фононную реплику [11].

Интенсивное ультрафиолетовое излучение при комнатной температуре на этой длине волны наблюдали в

Таблица 2. Спектральный состав излучения при комнатной температуре пленки ZnO–Ag, полученный разложением на гауссовы составляющие (1–4), в зависимости от способа возбуждения

Тип люминесценции	Энергия максимума, эВ (Интенсивность, отн.ед.)			
	1	2	3	4
Фотолюминесценция	2.54 (0.95)		2.27 (0.22)	
Катодолюминесценция		2.42 (1)	2.27 (0.7)	1.8 (0.4)

излучении пленок ZnO, выращенных методом атомной эпитаксии [8]. Известно, что такой метод позволяет получать высококачественные пленки. Сравнительный анализ полученных результатов позволяет нам полагать, что предложенный нами способ получения пленок окиси цинка обладает высокой эффективностью, поскольку позволяет обеспечить их высокое качество.

Анализ изменений спектров ФЛ в ходе термообработки позволяет сделать следующие выводы относительно ее влияния на свойства пленок: i) улучшается кристаллическая структура пленок, что проявляется в увеличении размера зерен и появлении экситонного излучения при комнатной температуре; ii) происходят процессы преобразования дефектов, таких как анионные кислородные вакансии, междоузельный цинк и ион серебра на месте цинка. Полученные результаты позволяют предположить, что поверхностные состояния и дефекты структуры влияют на интенсивность экситонного излучения.

Для понимания причин различия между спектрами ФЛ и КЛ мы проанализировали их состав при помощи разложения на гауссовы составляющие (см. табл. 2). Из данных табл. 2 следует, что спектр пленки при электронном возбуждении, помимо общей полосы при 2.42 эВ, содержит полосы при 2.27 и 1.8 эВ. В излучении этой же пленки при фотовозбуждении можно выделить две полосы: при 2.54 и 2.27 эВ. Изменение длины волны максимумов видимой люминесценции при различных режимах термообработки, а также на поверхности (фотолюминесценция) и в объеме (катодолюминесценция) пленки можно объяснить изменением локального окружения центров свечения, связанных с дефектами решетки, в различных образцах [12].

Полоса при 2.27 эВ, по-видимому, аналогична полосам при 2.2–2.3 эВ, проявляющимся при фотовозбуждении пленок с более высоким уровнем легирования (концентрация Ag > 3 ат%). Если связывать такое излучение с комплексными центрами дефектов решетки и атомов или ионов серебра, то меньший, чем в объеме, относительный вклад этой полосы на поверхности, можно рассматривать как свидетельство того, что легирование

серебром прошло неоднородно. Концентрация серебра в объеме больше, чем на поверхности. Красная полоса при 1.8 эВ в спектре ФЛ отсутствует, что заставляет предположить различие условий для формирования центров свечения в объеме и на поверхности. Так, например, объем пленки, в отличие от поверхности, может содержать ионы серы в междоузлиях, которые не смогли быть удалены в процессе кальцинирования. Центром красного свечения может быть комплекс из дефекта решетки и серы в междоузлии.

Положение и ширина полосы излучения при возбуждении электронным пучком не зависят от тока электронного пучка при изменении его в пределах 20–120 мкА, однако тонкая структура полосы наиболее ярко выражена при токе 20 мкА. Оценка энергетических расстояний между соседними пиками показывает, что их значения совпадают со значением энергии оптических фононов для ZnO. Все особенности тонкой структуры могут быть описаны комбинацией продольных (~ 70 мэВ) и поперечных (50 мэВ) оптических фононов [1]. Поэтому тонкая структура полосы излучения, хорошо заметная при возбуждении люминесценции электронным пучком, интерпретируется нами как проявление фононной структуры спектров. Проявление фононной структуры при комнатной температуре свидетельствует о хорошем кристаллическом качестве пленок, поскольку такую структуру, как правило, наблюдают в излучении монокристаллов при температуре ~ 77 К. Полосы излучения имеют форму, характерную для гауссовых кривых. Снижение температуры до 77 К не приводит к смещению максимумов полос, а только вызывает изменение их ширины, что заставляет приписать излучательные переходы локальным центрам.

5. Заключение

Пленки ZnO–Ag получены путем окисления и легирования серебром пленок сернистого цинка. Впервые успешно применен метод сублимации с близкого расстояния для легирования пленок серебром. Показано, что введение серебра в объем пленки приводит к улучшению ее кристаллической структуры, что проявляется в увеличении размера зерен и появлении интенсивной ультрафиолетовой полосы излучения. Наличие зависимости люминесцентных свойств пленок от содержания в них серебра и параметров термической обработки свидетельствуют о возможности управлять эмиссионными свойствами пленок путем варьирования двух вышеназванных факторов.

Список литературы

- [1] C. Klingshirn. Phys. Status Solidi B, **244** (9), 3027 (2007).
- [2] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. J. Appl. Phys., **98**, 041 301 (2005).

- [3] C. Bittencourt, E. Llobet, P. Ivanov, X. Vilanova, X. Correig, M.A.P. Silva, L.A.O. Nunes, J.J. Pireaux. J. Phys. D: Appl. Phys., **37** (24), 3383 (2004).
- [4] H. Xue, Y. Chen, X.L. Xu, G.H. Zhang, H. Zhang, S.Y. Ma. Physica E, **41** (5), 788 (2009).
- [5] V.S. Khomchenko, V.E. Rodionov, V.E. Tzyrkunov. Proc. SID 7th Int. Symp. on Advanced Display Technologies (Belarus, Minsk, 1998) p. 218.
- [6] V.S. Khomchenko, T.G. Kryshab, A.K. Savin, L.V. Zavyalova, N.N. Roshchina, V.E. Rodionov, O.S. Lytvyn, V.I. Kushnirenko, V.B. Khachatryan, J.A. Andraca-Adame. Superlat. Microstruct., **42** (1–6), 94 (2007).
- [7] А.Н. Грузинцев, В.Т. Волков, Е.Е. Якимов. ФТП, **37** (3), 275 (2003) [Semiconductors, **37** (3), 259 (2003)].
- [8] J. Lim, K. Shin, H.W. Kim, C. Lee. J. Lumin., **109** (3–4), 181 (2004).
- [9] L. Zhen-hua, L. Ying-yi, Z. Dan, X. Xin, L. Yong-xiu. J. Lumin., **128** (11), 1758 (2008).
- [10] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Окись цинка. Получение и оптические свойства (М., Наука, 1984).
- [11] D.A. Lucca, D.W. Hamby, M.J. Klopstein, G. Cantwell. Phys. Status Solidi B, **229** (2), 845 (2002).
- [12] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J.A. Voigt, B.E. Gnade. J. Appl. Phys., **79** (10), 7983 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

Luminescent and optical properties of ZnO–Ag films

V.S. Khomchenko, V.I. Kushnirenko, V.P. Papusha, A.K. Savin, O.S. Lytvyn

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

Abstract ZnO–Ag thin films were prepared by a two-stage method on glass and sapphire substrates. Doping with Ag was carried out by the method of close space sublimation at atmospheric pressure. The film thickness varied from 0.6 to 7 μm . The structural and radiative properties were explored by X-ray diffraction, atomic force microscopy, photoluminescence and cathodoluminescence spectroscopy. The influence of preparation conditions on the properties of the ZnO–Ag films is studied. It is found, that doping with Ag modifies the crystalline structure of the films and promotes an oriented growth of monocrystal blocks with the sizes 500–2000 nm in [0002] direction. The improvement of crystalline properties of the films correlates with change of the inherent radiative characteristics. The origin of emission centers is discussed.